



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</p> <p>A01N 51/00, 47/40, 43/40 // (A01N 51/00, 47:02, 43:56, 43:50, 43:36) (A01N 47/40, 47:02, 43:56, 43:50, 43:36) (A01N 43/40, 47:02, 43:56, 43 :50, 43 :36)</p>	A1	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 96/23411</p> <p>(43) Date de publication internationale: 8 août 1996 (08.08.96)</p>						
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00132</p> <p>(22) Date de dépôt international: 26 janvier 1996 (26.01.96)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité:</p> <table border="0"> <tr> <td>95/01300</td> <td>30 janvier 1995 (30.01.95)</td> <td>FR</td> </tr> <tr> <td>95/05542</td> <td>4 mai 1995 (04.05.95)</td> <td>FR</td> </tr> </table> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC AGROCHIMIE [FR/FR]; 14-20, rue Pierre-Baizet, F-69009 Lyon (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MEUNIER, Lucien [FR/CI]; Rhône-Poulenc Agrochimie BT PAO, Boîte postale 636, Yamoussokro (CI). CARUHEL, Pascal [FR/FR]; 7, rue Charles-de-Foucauld, F-69330 Meyzieu (FR). MOLLE, Francis [FR/FR]; 1, avenue Antoine-Dutriévoz, F-69100 Villeurbanne (FR).</p>		95/01300	30 janvier 1995 (30.01.95)	FR	95/05542	4 mai 1995 (04.05.95)	FR	<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p><b>Publiée</b></p> <p><i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p> <p><i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i></p>
95/01300	30 janvier 1995 (30.01.95)	FR						
95/05542	4 mai 1995 (04.05.95)	FR						
<p>(54) Title: INSECTICIDAL COMBINATIONS INCLUDING AN INSECTICIDE FROM THE CHLORONICOTINYL FAMILY AND AN INSECTICIDE HAVING A PYRAZOLE, PYRROLE OR PHENYLIMIDAZOLE GROUP</p>								
<p>(54) Titre: ASSOCIATIONS INSECTICIDES COMPRENANT UN INSECTICIDE DE LA FAMILLE DES CHLORONICOTINYLS ET UN INSECTICIDE A GROUPE PYRAZOLE, PYRROLE OU PHENYLIMIDAZOLE</p>								
<p>(57) Abstract</p> <p>Agrochemical combinations including an effective amount of an insecticide which includes an insecticide from the chloronicotinyl family A such as imidacloprid, acetamiprid or nitenpyram, and an insecticide B having a pyrazole, pyrrole or phenylimidazole group; compositions containing one or both of said two active substances; and a method for treating and protecting plants, and seeds in particular, from insects or arthropods, by applying a combination of both active substances, are disclosed. A composition containing both active substances may also be applied. Alternatively, two compositions each containing one of the two active substances may be applied simultaneously or sequentially to ensure a combined effect.</p>								
<p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention a pour objets: des associations agrochimiques comprenant une quantité efficace d'un insecticide comprenant un insecticide de la famille des chloronicotinyls A tel que l'imidacloprid, l'acetamiprid ou le nitenpyram et un insecticide B à un groupe pyrazole, pyrrole ou phénylimidazole; des compositions à base de chacune des deux matières actives ou ne comprenant qu'une de celles-ci; un procédé de traitement, de protection des plantes, et notamment la semence, contre les insectes ou les arthropodes, caractérisé en ce que l'on applique une association des deux matières actives. On peut également appliquer une composition contenant les deux matières actives ou, soit simultanément soit successivement de manière à avoir l'effet conjugué, deux compositions contenant chacune l'une des deux matières actives.</p>								

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brazil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

Associations insecticides comprenant un insecticide de la famille des  
chloronicotinylns et un insecticide à groupe pyrazole, pyrrole ou  
phénylimidazole.

5 La présente invention concerne de nouvelles associations agrochimiques pour la protection des plantes comprenant au moins une quantité efficace d'un insecticide de la famille des chloronicotinylns A tel que l'imidacloprid, l'acetamiprid ou le nitenpyram et au moins une quantité efficace d'un insecticide B  
10 autre que organophosphoré, pyrethrinaoïde ou carbamate, ainsi qu'un procédé de traitement des plantes à l'aide de ces associations.

Au sens de la présente invention, on entend par plante une plante entière, une partie de la plante ou le matériel de propagation de la plante, notamment la semence.

15 Plus avantageusement, l'invention a pour objet une association agrochimique pour la protection des plantes contre les insectes ou les arthropodes, caractérisée en ce qu'une quantité efficace d'un insecticide comprenant un insecticide de la famille des chloronicotinylns A, tel que l'imidacloprid, l'acetamiprid ou le nitenpyram, et un insecticide B à groupe pyrazole, pyrrole ou phénylimidazole est utilisée.

20 Comme insecticides B à groupe pyrazole, pyrrole ou phénylimidazole, on peut citer ceux décrits par les demandes de brevet européen EP 0295117, EP 0460940 ou EP 0484165, respectivement. De préférence, l'insecticide choisi dans la présente invention l'est dans la famille des insecticides à groupe pyrazole. De  
25 manière avantageuse, on choisit le composé dont le nom commun est fipronil de formule chimique  $(\pm)$ -5-amino-1-(2,6-dichloro- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-*p*-tolyl)-4-trifluorométhylsulfinylpyrazole-3-carbonitrile, le composé 5-amino-1-(2,6-dichloro- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-*p*-tolyl)-4-éthylsulfinylpyrazole-3-carbonitrile ou le composé  
30 5-méthylamino-1-(2,6-dichloro- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-*p*-tolyl)-4-éthylsulfinylpyrazole-3-carbonitrile. Outre sa divulgation dans la demande EP 0295117, les propriétés du composé fipronil ont fait l'objet d'une publication dans les comptes rendus de Brighton Crop Protection Conference de 1992 (Pest and Diseases, page 29-34).

35 L'imidacloprid est le nom commun pour le 1-(6-chloro-3-pyridylméthyl)-N-nitro-imidazolidin-2-ylidèneamine décrit pour ses propriétés insecticides

notamment dans les compte rendus "Pests and diseases" Brighton Crop Protection Conference de 1990, p.21.

5 L'acetamiprid est le nom commun pour le (E)-N<sup>1</sup>-((6-chloro-3-pyridyl)méthyl)-N<sup>2</sup>-cyano-N<sup>1</sup>-méthylacétamidine. Ce produit est répertorié dans le Pesticide Manual (dixième édition) par son numéro de code NI-25. Il a dans un premier temps été divulgué dans la demande internationale PCT/JP90/01282 publiée sous le numéro WO 91/04965. Par la suite, d'autres propriétés de ce composé ont été décrites dans la demande internationale PCT/EP93/01286 publiée sous le numéro WO 93/24004.

10 Le nitenpyram est le nom commun pour le (E)-N-((6-chloro-3-pyridyl)méthyl)-N-éthyl-N'-méthyl-2-nitrovinylidenediamine. Ce produit est répertorié dans le Pesticide Manual (dixième édition) édité par Clive TOMLIN et publié par le British Crop Protection Council, 1994.

15 De manière préférée les associations selon l'invention sont utilisables pour la protection des semences ou en traitement de sol.

20 L'invention a encore pour objet des compositions comprenant une association selon l'invention précitée.

25 L'invention comprend en outre un procédé de traitement des plantes contre les insectes ou les arthropodes, caractérisé en ce que l'on applique une association des deux matières actives. On peut également appliquer une composition contenant les deux matières actives ou, soit simultanément soit successivement de manière à avoir l'effet conjugué, deux compositions contenant chacune l'une des deux matières actives.

30 L'invention a encore pour objet un procédé de traitement de semences caractérisé en ce que la dite semence est choisie dans le groupe comprenant les céréales (par ex. blé, orge, ou seigle), le maïs, le sorgho, le tournesol, le coton, le riz, le pois, le colza, la pomme de terre, les cultures maraîchères.

35 Les doses d'emploi des associations de composés selon l'invention peuvent varier dans de larges limites, notamment selon le type de semences et selon la virulence, la nature et le degré de l'attaque par les insectes ou les arthropodes et les conditions climatiques. L'insecticide (B), de préférence le fipronil, est utilisé à une dose allant de 10 à 500, de préférence 40 à 300, g par

5 quintal (g/q) et l'insecticide A, de préférence l'imidacloprid, l'acetamiprid ou le nitenpyram est utilisé à une dose allant de 10 à 800, de préférence 20 à 500, g par quintal de semences, le ratio B/A est alors compris entre 0,0125 et 50, de préférence entre 0,08 et 15, le ratio A/B est compris entre 0,02 et 80, de préférence entre 0,067 et 12,5.

Dans le cas d'un traitement de semences de maïs ou de sorgho, les doses utilisées seront de 20 à 500 g/q pour l'insecticide A, de préférence l'imidacloprid, l'acetamiprid ou le nitenpyram et de 40 à 300 g/q pour l'insecticide B (de préférence le Fipronil).

10 Un autre objet de la présente invention concerne un procédé de traitement de semences de betterave avec les associations ou compositions précitées.

Dans le cas d'un traitement de semences de betterave, les doses utilisées seront de 20 à 100 g/unité pour l'insecticide A, de préférence l'imidacloprid, l'acetamiprid ou le nitenpyram et de 25 à 50 g/unité pour l'insecticide B (de préférence le Fipronil). L'unité est une quantité de graines qu'il faut pour ensemen-  
15 cer un hectare.

Selon une variante, l'invention a également pour objet un procédé de traitement de sol par application notamment dans la raie de semis :

20 -soit d'un granulé contenant les deux matières actives, en association ou composition,

-soit d'un mélange de deux granulés contenant chacun une des deux matière active, avec éventuellement un ou plusieurs supports solides ou liquides acceptables en agriculture et/ou un ou plusieurs agents tensioactifs acceptables en  
25 agriculture.

Ce procédé est avantageusement mis en oeuvre dans des semis de céréales, maïs, coton, tournesol. Pour les céréales et le maïs, les doses d'un insecticide de la famille des chloronicotinyls tel que l'imidacloprid, l'acetamiprid ou le nitenpyram sont comprises entre 50 et 500 g/ha (gramme par hectare) et  
30 celles de l'insecticide B (de préférence le Fipronil) entre 50 et 200 g/ha.

Les procédés selon l'invention sont particulièrement utiles pour la destruction d'insectes ou d'arthropodes nuisibles.

Parmi ces derniers, les divers variétés de mouches, telles que la mouche grise (Phorbia coarctata) ou la mouche des semis (Phorbia platura), les atomaires,  
35

les blaniules, les scutigerelles, les cicadelles, les pucerons, ainsi que les taupins (*Agriotes* sp., *Athous haemorrhoidalis*) sont détruits par la mise en oeuvre d'une association, d'une composition, d'un traitement selon l'invention.

5 L'invention concerne également le produit de multiplication des plantes, et notamment la semence, revêtu de et/ou contenant une association telle que définie plus haut ou une composition contenant le mélange de deux matières actives ou un mélange de deux compositions apportant chacune une des deux  
10 matières actives. On comprend aisément que la semence notamment peut être soit traitée avec une composition comprenant l'insecticide B, de préférence le fipronil, puis avec une composition comprenant l'insecticide A, de préférence l'imidacloprid, l'acetamiprid ou le nitenpyram, ou inversement, soit avec une composition contenant les deux matières actives.

15 Le terme revêtu de et/ou contenant signifie généralement que la matière active se trouve majoritairement à la surface du produit de multiplication lors de l'application encore qu'une partie plus ou moins significative puisse y pénétrer selon le mode d'application. Quand ledit produit de multiplication est replanté, il absorbe la matière active. En fait, commercialement on peut avancer que la matière active est en majorité à la surface la plupart du temps.

20 L'invention concerne aussi un produit comprenant un insecticide de la famille des chloronicotinyls A, tel que l'imidacloprid, l'acetamiprid ou le nitenpyram et un insecticide B à groupe pyrazole, pyrrole ou phénylimidazole, de préférence le Fipronil, pour une application simultanée, successive ou séquentielle dans la protection des plantes contre les insectes ou les arthropodes.

25 Les exemples suivants sont donnés pour illustrer les associations, compositions et traitement selon l'invention. Bien entendu ces exemples ne sont pas limitatifs et bien d'autres plantes peuvent être traitées et insectes ou arthropodes contrôlés par les associations et compositions selon l'invention.

30

#### Exemple 1.

Des graines de maïs ont été traitées selon un traitement de semences classique :

35 - d'une part par une suspension concentrée FS de Fipronil à 500 g ma/l (0,125 l/q).

- d'autre part par une poudre mouillable pour traitement de semences WS d'imidacloprid (Gaucho WS) à 700 g ma/kg (0,35 ou 0,7 kg de cette formulation sont utilisés par quintal de semences).

5 - enfin une partie est traitée par 0,125 l/q de fipronil et 0,35 kg/q d'imidacloprid.

10 Une partie non traitée de semences sert d'échantillon témoin. Par ailleurs, une comparaison est également faite par rapport au Carbofuran, appliqué sous forme de microgranulés, localisé dans la raie de semis. Les semences de maïs ainsi traitées, ou les semences témoin, sont plantées sur un sol vierge tandis qu'une partie non traitée est plantée sur une parcelle où sont présents les granulés de carbofuran. 49 jours après semis on évalue le pourcentage de plantes attaquées par le ver fil de fer (*Agriotes sp.*). Les résultats sont les suivants :

Traitement	% (plantes attaquées)
Témoin non traité	90
Fipronil 62,5 g ma/q	18,3
Fipronil 62,5 g/q + Imidacloprid 245 g/q	3,1
Imidacloprid 245 g ma/q	20
Imidacloprid 490 g ma/q	5
Carbofuran 600 g ma/ha	10

15 Cet exemple illustre également bien la supériorité des associations, compositions et procédés selon l'invention tant par rapport aux insecticides seuls que par rapport à un produit commercial de référence.

20 Par ailleurs aucun phénomène de phytotoxicité n'est observé dans cet exemple.

**Exemple 2 :** Essai sur orge (*Rhopalosiphum padi*). Imidacloprid + fipronil.

25 Des semences d'orge sont traitées de la façon suivante :

- a) une partie par 50 g/q de fipronil,
- b) une partie par 35 g/q d'imidacloprid,
- c) une partie par 50 g/q de fipronil + 35 g/q d'imidacloprid,

d) enfin, une dernière quantité de semences n'est pas traitée et sert de témoin.

160 jours après avoir semé les graines d'orge, une analyse du pourcentage de décoloration liée à l'infection par le virus de la jaunisse nanisante de l'orge transmis par *Rhopalosiphum padi* montre que l'on a 6,3% de décoloration dans le cas c) contre 67,8 et 19,5% dans les cas a) et b) respectivement. Les plants témoins d) sont décolorés à plus de 80% (81,3%). On constate que les deux insecticides pris seuls permettent de réduire la décoloration, mais que cette réduction est nettement plus prononcée quand les deux produits sont associés.

Exemple 3: Essai sur *Plutella xylostella*. Acetamiprid + fipronil.

Un essai réalisé sur teigne des crucifères (Diamondback moth, *Plutella xylostella*) a montré que l'ajout d'une quantité inefficace de NI25 (Acetamiprid) au fipronil permettait de réduire la dose de ce dernier d'un facteur 2,5 (ratio de synergie) pour obtenir la même activité.

Le test est réalisé de la façon suivante : des larves de *Plutella xylostella* à un stade intermédiaire de leur développement (3ième stade larvaire) sont placées sur des feuilles de choux servant de support biologique. On traite alors des feuilles différentes avec des concentrations de matière active variables et 48 h après le traitement un comptage de larves mortes est fait. A partir de la courbe mortalité en fonction de la concentration de matière active, on détermine la CL50 (concentration détruisant 50% de la population). La concentration létale 50 est obtenue avec 0,4 ppm de fipronil seul. La CL50 du NI25 est de 40 ppm. Quand on utilise un mélange fipronil (2 doses)+NI25 (1 dose), la CL50 passe alors à 0,16 ppm (dose exprimée en concentration de fipronil).

Exemple 4 : Essai sur aubergine (*Myzus persicae*). Acetamiprid + fipronil.

Un certain nombre de plants d'aubergine sont infestés par le puceron vert du pêcher (*Myzus persicae*). Certains plants non traités servent de témoin et permettent de calculer le pourcentage d'activité obtenu sur des plants préalablement traités soit par le fipronil seul à diverses doses soit par l'acetamiprid seul soit enfin par le mélange extemporané (tank mix). La lecture du pourcentage



de mortalité de l'insecte est faite 3 jours après le traitement foliaire des plants d'aubergine et conduisent aux résultats consignés dans le tableau suivant :

fipronil \ NI25	0 g/ha	6,25 g/ha	Résultat attendu E **	Synergie
0 g/ha	0%*	2%	-	-
3,13 g/ha	0%	6%	2%	+4%
12,5 g/ha	0%	47%	2%	+45%
50 g/ha	23%	72%	20.4%	+51.6%

\* Témoin non traité.

5 \*\* selon calcul fait par la formule de Colby bien connu des praticiens:

$$E = X + Y - X.Y/100$$

dans laquelle:

10 - E est le pourcentage attendu de mortalité de l'insecte pour un mélange des deux insecticides A et B à des doses définies, respectivement égales à a et b, X est le pourcentage de mortalité observé pour l'insecticide A à la dose a, Y est le pourcentage de mortalité observé pour l'insecticide B à la dose b.

15 Quand le pourcentage de mortalité obtenu du mélange est supérieur à E, il y a synergie.

20 Pour leur emploi dans la pratique, les associations selon l'invention sont rarement utilisées seules et peuvent être utilisées dans des compositions contenant l'une ou l'autre des matières actives ou encore les deux ensemble. Dans chaque composition, les matières actives sont habituellement associées à un support, solide ou liquide, utilisable en agriculture et éventuellement au moins un agent tensioactif.

25 Ces compositions, utilisables pour la protection des végétaux contre les insectes, contiennent comme matière active au moins un des constituants de l'association selon l'invention tel que décrit précédemment en combinaison avec les supports solides ou liquides, acceptables en agriculture et/ou les agents tensioactifs également acceptables en agriculture. En particulier sont utilisables les supports inertes et usuels et les agents tensioactifs usuels.

Ces compositions contiennent habituellement entre 0.5 et 95% de composé selon l'invention, c'est à dire soit l'association soit une des deux matières actives. Dans cette description, sauf indication contraire, les pourcentages sont exprimés en poids.

5 Par le terme "support", dans le présent exposé, on désigne une matière organique ou minérale, naturelle ou synthétique, avec laquelle la matière active est associée pour faciliter son application sur la plante, sur des graines ou sur le sol. Ce support est donc généralement inerte et il doit être acceptable en agriculture, notamment sur la plante traitée. Le support peut être solide (argiles, silicates  
10 naturels ou synthétiques, silice, résines, cires, engrais solides, etc...) ou liquide (eau, alcools, cétones, fractions de pétrole, hydrocarbures aromatiques ou paraffiniques, hydrocarbures chlorés, gaz liquéfiés, etc...).

L'agent tensioactif peut être un agent émulsionnant, dispersant ou mouillant de type ionique ou non ionique. On peut citer par exemple des sels  
15 d'acides polyacryliques, des sels d'acides lignosulfoniques, des sels d'acides phénolsulfoniques ou naphthalènesulfoniques, des polycondensats d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras ou sur des acides gras ou sur des amines grasses, des phénols substitués (notamment des alkylphénols ou des arylphénols), des sels d'esters d'acides sulfosucciniques, des dérivés de la taurine (notamment des alkyltaurates), des esters phosphoriques d'alcools ou de phénols polyoxyéthylés.  
20 La présence d'au moins un agent tensioactif est généralement indispensable lorsque la matière active et/ou le support inerte ne sont pas solubles dans l'eau et que l'agent vecteur de l'application est l'eau.

Ces compositions peuvent contenir aussi toute sorte d'autres ingrédients  
25 tels que, par exemple, des colloïdes protecteurs, des adhésifs, des épaississants, des agents thixotropes, des agents de pénétration, des stabilisants, des séquestrants, etc... ainsi que d'autres matières actives connues à propriétés pesticides (notamment insecticides ou fongicides) ou à propriétés favorisant la croissance des plantes (notamment des engrais) ou à propriétés régulatrices de la  
30 croissance des plantes. Plus généralement les composés selon l'invention peuvent être associés à tous les additifs solides ou liquides correspondant aux techniques habituelles de la mise en formulation.

Pour leur application, les constituants de l'association se trouvent donc  
35 souvent sous forme de compositions, qui sont elles-mêmes sous des formes assez diverses, solides ou liquides.

Comme formes de compositions solides, on peut citer les poudres pour poudrage ou dispersion (à teneur en association selon l'invention pouvant aller jusqu'à 100 %) et les granulés, notamment ceux obtenus par extrusion, par compactage, par imprégnation d'un support granulé, par granulation à partir d'une poudre (la teneur en association selon l'invention dans ces granulés étant entre 0,5 % et 80 % pour ces derniers cas).

Selon un exemple de composition de granulés, on utilise les constituants suivants :

**Exemple G**

10	- association ou une des deux matière active	50 g
	- épichlorhydrine	2,5 g
	- éther de cétyle et de polyglycol	2,5 g
	- polyéthylène glycol	35 g
	- kaolin (granulométrie : 0,3 à 0,8 mm)	910 g

Dans ce cas particulier on mélange les matières actives avec l'épichlorhydrine et on dissout avec 60 g d'acétone, on ajoute alors le polyéthylène glycol et l'éther de cétyle et de polyglycol. On arrose le kaolin avec la solution obtenue et on évapore ensuite l'acétone sous vide.

Les composés ou associations des dits composés peuvent encore être utilisés sous forme de poudre pour poudrage. On peut aussi utiliser une composition comprenant 50 g de matière(s) active(s) et 950 g de talc ou on peut aussi utiliser une composition comprenant 20 g de matière(s) active(s), 10 g de silice finement divisée et 970 g de talc. On mélange et broie ces constituants et on applique le mélange par poudrage.

Comme formes de compositions liquides ou destinées à constituer des compositions liquides lors de l'application, on peut citer les solutions, en particulier les concentrés solubles dans l'eau, les concentrés émulsionnables, les émulsions, les suspensions concentrées, les aérosols, les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser), les pâtes.

Les concentrés émulsionnables ou solubles comprennent le plus souvent 10 à 80 % de matière active, les émulsions ou solutions prêtes à l'application contenant, quant à elles, 0,01 à 20 % de matière active.

Par exemple, en plus du solvant, les concentrés émulsionnables peuvent contenir quand c'est nécessaire, 2 à 20 % d'additifs appropriés comme les

stabilisants, les agents tensioactifs, les agents de pénétration, les inhibiteurs de corrosion, les colorants ou les adhésifs précédemment cités.

Les suspensions concentrées, également applicables en pulvérisation, sont préparées de manière à obtenir un produit fluide stable ne se déposant pas et elles contiennent habituellement de 2 à 75 % de matière active, de 0,5 à 15 % d'agents tensioactifs, de 0,1 à 10 % d'agents thixotropes, de 0 à 10 % d'additifs appropriés, comme des anti-mousses, des inhibiteurs de corrosion, des stabilisants, des agents de pénétration et des adhésifs et, comme support, de l'eau ou un liquide organique dans lequel la matière active est peu ou pas soluble. Certaines matières solides organiques ou des sels minéraux peuvent être dissous dans le support pour aider à empêcher la sédimentation ou comme antigels pour l'eau.

Un exemple d'une telle formulation est donné ci-dessous :

Exemple SC :

15	- matière active	600 g
	- phosphate de tristyrylphénol polyéthoxylé	50 g
	- alkylphénol polyéthoxylé	50 g
	- polycarboxylate de sodium	20 g
	- éthylène glycol	50 g
20	- huile organopolysiloxanique (antimousse)	1 g
	- polysaccharide	1,5 g
	- eau	qsp 1 l

Les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser) sont habituellement préparées de manière qu'elles contiennent 20 à 95 % de matière active, et elles contiennent habituellement, en plus du support solide, de 0 à 5 % d'un agent mouillant, de 3 à 10 % d'un agent dispersant, et, quand c'est nécessaire, de 0 à 10 % d'un ou plusieurs stabilisants et/ou autres additifs, comme des agents de pénétration, des adhésifs, ou des agents antimottants, colorants, etc...

Pour obtenir ces poudres à pulvériser ou poudres mouillables, on mélange intimement les matières actives dans des mélangeurs appropriés avec les substances additionnelles et on broie avec des moulins ou autres broyeurs appropriés. On obtient par là des poudres à pulvériser dont la mouillabilité et la mise en suspension sont avantageuses. On peut les mettre en suspension avec de l'eau à toute concentration désirée.

A la place des poudres mouillables, on peut réaliser des pâtes. Les conditions et modalités de réalisation et d'utilisation de ces pâtes sont semblables à celles des poudres mouillables ou poudres à pulvériser.

- 5 Comme cela a déjà été dit, les dispersions et émulsions aqueuses, par exemple les compositions obtenues en diluant à l'aide d'eau une poudre mouillable ou un concentré émulsionnable selon l'invention, sont comprises dans le cadre général de la présente invention. Les émulsions peuvent être du type eau-dans-l'huile ou huile-dans-l'eau et elles peuvent avoir une consistance épaisse comme celle d'une "mayonnaise".

REVENDICATIONS

5 1) Association agrochimique pour la protection des plantes contre les insectes ou les arthropodes, caractérisée en ce qu'une quantité efficace d'un insecticide comprenant un insecticide de la famille des chloronicotinyls A, tel que l'imidacloprid, l'acetamiprid ou le nitenpyram, et un insecticide B à groupe pyrazole, pyrrole ou phénylimidazole est utilisée.

10 2) Association selon la revendication 1 caractérisée en ce que l'insecticide B est un insecticide à groupe pyrazole.

15 3) Association selon la revendication 2 caractérisée en ce que l'insecticide B est le fipronil de formule chimique  $(\pm)$ -5-amino-1-(2,6-dichloro- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-*p*-tolyl)-4-trifluorométhylsulfinylpyrazole-3-carbonitrile, le composé 5-amino-1-(2,6-dichloro- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-*p*-tolyl)-4-éthylsulfinylpyrazole-3-carbonitrile ou le composé 5-méthylamino-1-(2,6-dichloro- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-*p*-tolyl)-4-éthylsulfinylpyrazole-3-carbonitrile.

20 4) Association selon l'une des revendications 1 à 3 pour la protection des semences.

5) Association selon l'une des revendications 1 à 3 pour le traitement de sol.

25 6) Compositions caractérisées en ce qu'elles comprennent entre 0,5% et 95% d'une association selon l'une des revendications 1 à 3, un ou plusieurs supports solides ou liquides acceptables en agriculture et/ou un ou plusieurs agents tensioactifs acceptables en agriculture.

30 7) Compositions caractérisées en ce qu'elles comprennent entre 0,5% et 95% d'une association selon la revendication 4, un ou plusieurs supports solides ou liquides acceptables en agriculture et/ou un ou plusieurs agents tensioactifs acceptables en agriculture.

8) Compositions caractérisées en ce qu'elles comprennent entre 0,5% et 95% d'une association selon la revendication 5, un ou plusieurs supports solides ou liquides acceptables en agriculture et/ou un ou plusieurs agents tensioactifs acceptables en agriculture.

5

9) Procédé de traitement des plantes contre les insectes ou les arthropodes, caractérisé en ce que l'on applique une association selon l'une des revendications 1 à 4 ou une composition selon l'une des revendications 6 ou 7 ou, soit simultanément soit successivement de manière à avoir l'effet conjugué, deux compositions contenant chacune l'une des deux matières actives.

10

10) Procédé de traitement de la semence selon la revendication 9 caractérisé en ce que la semence est choisie dans le groupe comprenant les céréales (par ex. blé, orge, ou seigle), le maïs, le sorgho, le tournesol, le coton, le riz, le pois, le colza, la pomme de terre, les cultures maraîchères.

15

11) Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que l'insecticide (B), de préférence le fipronil, est utilisé à une dose allant de 10 à 500 g par quintal de semences (g/q) et l'insecticide A, de préférence l'imidacloprid, l'acetamiprid ou le nitenpyram est utilisé à une dose allant de 10 à 800 g/q.

20

12) Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que pour le maïs et le sorgho les doses utilisées vont de 20 à 500 g/q pour l'insecticide A, de préférence l'imidacloprid, l'acetamiprid ou le nitenpyram et de 40 à 300 g/q pour l'insecticide B, de préférence le Fipronil.

25

13) Procédé de traitement de semence de betterave selon la revendication 9.

9.

30

14) Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que les doses utilisées vont de 20 à 100 g/unité pour l'insecticide A, de préférence l'imidacloprid, l'acetamiprid ou le nitenpyram et de 25 à 50 g/unité pour l'insecticide B, de préférence le Fipronil.

5 15) Procédé de traitement de sol par application, notamment dans la raie de semis, d'un granulé contenant une association selon la revendication 5 ou d'une composition selon la revendication 8 ou d'un mélange de deux granulés contenant chacun une des deux matière active, avec éventuellement un ou plusieurs supports solides ou liquides acceptables en agriculture et/ou un ou plusieurs agents tensioactifs acceptables en agriculture.

10 16) Procédé selon la revendication 15 caractérisé en ce que la dose d'un insecticide de la famille des chloronicotinyls tel que l'imidacloprid, l'acetamiprid ou le nitenpyram est comprise entre 50 et 500 g/ha et celle d'insecticide B, de préférence le Fipronil, entre 50 et 200 g/ha dans le cas du traitement d'un sol destiné au maïs ou aux céréales.

15 17) Procédé selon l'une des revendications 9 à 16 particulièrement utile pour la destruction d'insectes ou d'arthropodes nuisibles choisi dans le groupe comprenant la mouche grise, la mouche des semis, les atomaires, les blaniules, les scutigerelles, les cicadelles, les pucerons, les taupins.

20 18) Produit de multiplication des plantes, et notamment la semence, revêtu de et/ou contenant une association selon l'une des revendications 1 à 4 ou une composition selon l'une des revendications 6 ou 7 ou un mélange de deux compositions apportant chacune une des deux matières actives.

25 19) Un produit comprenant un insecticide de la famille des chloronicotinyls A, tel que l'imidacloprid, l'acetamiprid ou le nitenpyram et un insecticide B à groupe pyrazole, pyrrole ou phénylimidazole pour une application simultanée, successive ou séquentielle dans la protection des plantes contre les insectes ou les arthropodes.

30 20) Produit selon la revendication 19 caractérisé en ce que l'insecticide B est le Fipronil.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PC./FR 96/00132

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A01N51/00 A01N47/40 A01N43/40 //(A01N51/00,47:02,43:56,43:50,43:36),(A01N47/40,47:02,43:56,43:50,43:36),(A01N43/40,47:02,43:56,43:50,43:36)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
------------	--	-----------------------

A	EP,A,0 295 117 (MAY & BAKER) 14 December 1988 cited in the application see claims see page 7, line 56 - page 8, line 5 -----	1-20
---	--	------

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 May 1996

Date of mailing of the international search report

11. 06. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Decorte, D

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PL/FR 96/00132

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0295117	14-12-88	AU-B- 618266	19-12-91
		AU-B- 1755488	15-12-88
		CA-A- 1330089	07-06-94
		CN-B- 1027341	11-01-95
		EG-A- 19113	30-11-94
		FI-A- 951839	18-04-95
		HU-B- 210668	28-06-95
		IL-A- 105138	26-08-94
		JP-A- 63316771	26-12-88
		NO-B- 175367	27-06-94
		OA-A- 8880	31-10-89
		US-A- 5232940	03-08-93

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PL./FR 96/00132

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 A01N51/00 A01N47/40 A01N43/40 //(A01N51/00,47:02,43:56,  
43:50,43:36),(A01N47/40,47:02,43:56,43:50,43:36),(A01N43/40,  
47:02,43:56,43:50,43:36)

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP,A,0 295 117 (MAY & BAKER) 14 Décembre 1988 cité dans la demande voir revendications voir page 7, ligne 56 - page 8, ligne 5 -----	1-20

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
24 Mai 1996	11. 06. 96
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tél. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé  Decorte, D

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PL./FR 96/00132

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets	Date de publication
EP-A-0295117	14-12-88	AU-B- 618266	19-12-91
		AU-B- 1755488	15-12-88
		CA-A- 1330089	07-06-94
		CN-B- 1027341	11-01-95
		EG-A- 19113	30-11-94
		FI-A- 951839	18-04-95
		HU-B- 210668	28-06-95
		IL-A- 105138	26-08-94
		JP-A- 63316771	26-12-88
		NO-B- 175367	27-06-94
		OA-A- 8880	31-10-89
		US-A- 5232940	03-08-93